

# 东海间隙水中若干微量金属离子的分布\*

刘明星 顾宏堪

(中国科学院海洋研究所)

海洋沉积物中间隙水的元素分析测定,我国研究得不多,特别对于间隙水的微量金属元素测定就更少。六十年代初期,有人用压取法分析测定了沿岸及海湾间隙水中的几种常量元素及营养盐,但收集的资料是零星的,且方法也不够完善。

本文采用防吸附物理涂汞电极单池示差反向极谱系统<sup>[1]</sup>,首次在我国分析研究了东海外海区(126°0′—129°0′E, 26°30′—32°30′N 及赤尾屿、黄尾屿以北30海里海区)23个测站的表层沉积物间隙水中的Zn, Pb, Cu, Cd, Sn和Bi六种微量金属离子的地球化学分布。

## 一、方 法

### 1. 样品采集及处理

沉积物样品用大洋50型取样器采集,样品取得后立即取中间部分(与取样器周围不接触的沉积物)装入事先用优级HNO<sub>3</sub>浸泡并用蒸馏水冲净的棕色玻璃瓶中,排除空气,用石蜡封口,放入低温冰箱(0—5℃)备用。

沉积物pH的测定,用pHS2型酸度计(上海第一分析仪器厂产品)按沉积物的pH测定法进行<sup>[2]</sup>,即将甘汞电极的头端套上饱和KCl-琼胶玻璃套,玻璃电极用U型有机玻璃薄片固定,两电极直接插入沉积物中测量其pH值。

间隙水的取样采用稀释法<sup>[5, 6]</sup>(禁用压取法,因此法采用金属材料制成的压榨机将物间隙水压出,使金属离子带入样品,给样品带入严重“空白”)。测定步骤是,首先求出沉积的含水量,即用精密扭力天平,在表面皿上称取一定量的沉积物,于110℃恒温干燥箱内烘干24小时,取出置于干燥器内,恒重后称量,求出各站沉积物的含水量(或%);然后根据每站沉积物含水量的不同,分别称取各站的沉积物(称前需充分将沉积样品搅匀)放入干净的聚乙烯烧杯或硬质玻璃烧杯中<sup>[4]</sup>,按不同比例以大洋陈海水稀释3倍至多倍。此稀释海水必须预先测定微量金属离子浓度,证明无污染,其含量为海水本底时方可使用。

### 2. 间隙水的分析测定

用大洋陈海水稀释的沉积物,特别是粘度很强的软泥,应以洁净玻璃棒搅拌均匀,静

\* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第593号。文中样品采集得到本所二室大力协助,秦蕴珊同志提供宝贵意见,特此致谢。本文曾在东海海洋科学学术讨论会上报告(1978,青岛)。

1) 稀释法所得结果,会比间隙水现场浓度略高,因部分原可逆吸附在沉积物表面的离子可能脱附释放于稀释液中。本文所得数据,均包括这一部分,但仍可看出其基本特征。

本刊编辑部收到稿件日期:1978年12月18日。

止让其自动沉淀,约 15—20 小时后泥砂即全部沉降。小心量取 25 毫升上层清液于电解池内,用防吸附汞膜电极单池示差反向极谱系统,按天然海水中微量金属离子的分析方法进行测定<sup>[1,2]</sup>。

## 二、结果与讨论

采样站位和站号见图 1。

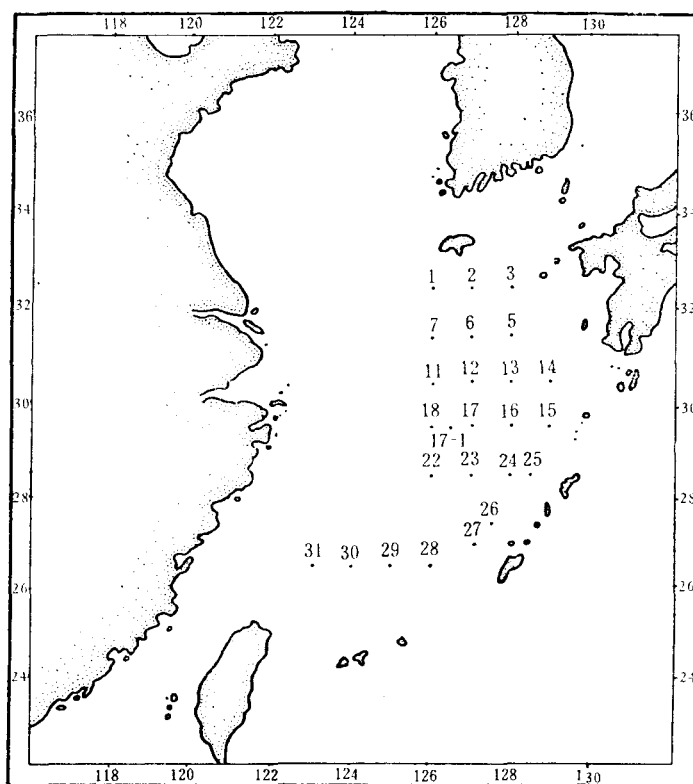


图 1 1978 年东海沉积物采样站位

测定结果见表 1 及表 2。

测定锌、铅、铜、镉时样品不加任何试剂,从而避免了元素存在形态的转移及被测离子的带入或损失。测定锡、铋时在样品中加入 0.25M HCl (海水超纯 HCl 或优级 HCl)。反向极谱测定的锌等为离子态(或不稳定络离子)。测定方法的偏差为  $< \pm 10 - 15\%$ 。回收偏差  $< \pm 14\%$ <sup>[1-3]</sup>。本文所测数据,是真实的间隙水中锌等的离子浓度(所测数据均扣除稀释用的海水本底含量)。

表 1 列出调查海区表层沉积物的 pH 值及各站沉积样品的含水百分比。调查海区 pH 变化范围从 8.02—7.47, 平均为 7.7。从测定的数据可以看出,东海外海区域沉积物的 pH 波动并不大,变动仅为平均值的  $\pm 0.3$ 。沉积物的含水量因沉积类型、地质构造不同(如软泥、粉砂泥、粗砂等)而有所差异。一般为 50—60%, 个别站高达 75%。

表 2 数据指出,沉积物的组成、性质和沉积环境不同,其间隙水的微量金属离子含量

表 1 表层沉积物 pH 值间隙水的百分含量

| 站号   | 样品号 | 水深(米) | 沉积物<br>pH 值 | 含水量(克)/<br>10 克沉积 | 间隙水含量<br>(%) | 注                                     |
|------|-----|-------|-------------|-------------------|--------------|---------------------------------------|
| 01   | S37 | 96    | 7.61        | 5.43              | 54           | pH 值为两次测定之平均值。<br>沉积物脱水温度为 100—105°C。 |
| 02   | S19 | 120   | 7.68        | 7.22              | 72           |                                       |
| 03   | S17 | 184   | 7.50        | 6.84              | 68           |                                       |
| 05   | S20 | 147   | 7.66        | 7.56              | 75           |                                       |
| 06   | S7  | 108   | 7.65        | 6.26              | 63           |                                       |
| 07   | S8  | 72    | 7.66        | 4.62              | 46           |                                       |
| 11   | S9  | 72    | 7.66        | 7.05              | 71           |                                       |
| 12   | S4  | 108   | 8.00        | 7.24              | 72           |                                       |
| 13   | S3  | 380   | 7.67        | 6.11              | 61           |                                       |
| 15   | S2  | 950   | 7.80        | 4.64              | 46           |                                       |
| 16   | S0  | 1030  | 7.68        | 4.53              | 45           |                                       |
| 17-1 | S38 | 126   | 7.47        | 7.57              | 76           |                                       |
| 18   | S36 | 106   | 7.51        | 6.96              | 70           |                                       |
| 21   | S18 | 88    | 7.59        | 7.53              | 75           |                                       |
| 22   | S21 | 112   | 7.70        | 7.47              | 75           |                                       |
| 23   | S22 | 550   | 7.71        | 4.88              | 49           |                                       |
| 24   | S23 | 1090  | 7.75        | 4.66              | 47           |                                       |
| 25   | S25 | 1390  | 7.72        | 4.46              | 45           |                                       |
| 27   | S28 | 1300  | 7.76        | 5.17              | 52           |                                       |
| 28   | S30 | 2240  | 7.75        | 5.36              | 54           |                                       |
| 29   | S31 | 450   | 7.61        | 7.26              | 73           |                                       |
| 30   | S32 | 145   | 8.02        | 7.33              | 73           |                                       |
| 31   | S35 | 120   | 7.95        | 7.44              | 74           |                                       |

则不同。测定结果表明,调查海区内  $Zn^{2+}$  的高值为  $6.4 \times 10^{-7}M$ ,最低值为  $1.0 \times 10^{-7}M$ ,海域样品总平均为  $3.1 \times 10^{-7}M$ ,即 20.2 微克/升,约为海水本底含量的 3 倍。 $Pb^{2+}$  的高值为  $6.5 \times 10^{-10}M$ ,最低值为  $2.0 \times 10^{-10}M$ ,总平均为  $3.1 \times 10^{-10}M$ ,即 0.06 微克/升,约为海水本底含量的 2 倍。 $Cu^{2+}$  的高值为  $20 \times 10^{-8}M$ ,最低值为  $3.5 \times 10^{-8}M$ ,总平均为  $8.6 \times 10^{-8}M$ ,即 5.4 微克/克,约为海水本底含量的 6 倍。 $Cd^{2+}$  的高值为  $51 \times 10^{-9}M$ ,最低值为  $5.0 \times 10^{-9}M$ ,总平均为  $22 \times 10^{-9}M$ ,即 2.2 微克/克,约为海水本底含量的 6 倍。 $Sn^{4+}$  的高值为  $11 \times 10^{-8}M$ ,最低值为  $1.4 \times 10^{-8}M$ ,总平均为  $4.5 \times 10^{-8}M$ ,即 5.4 微克/克,约为海水本底含量的 4.5 倍。 $Bi^{3+}$  的高值为  $5.2 \times 10^{-9}M$ ,低值为  $1.0 \times 10^{-9}M$ ,总平均为  $4.3 \times 10^{-9}M$ ,即 0.9 微克/克,约为海水本底含量的 5 倍。

实测结果又表明,03站及 17-1 站间隙水中的大部分微量金属离子的含量比其他各站都高。锌含量分别为  $4.9 \times 10^{-7}M$ ,  $6.4 \times 10^{-7}M$ ; 铅为  $59 \times 10^{-10}M$ ,  $6.5 \times 10^{-10}M$ ; 铜为  $13 \times 10^{-8}M$ ,  $20 \times 10^{-8}M$ ; 镉为  $96 \times 10^{-9}M$ ,  $51 \times 10^{-9}M$ ; 锡为  $6.2 \times 10^{-8}M$ ,  $11 \times 10^{-8}M$ 。这两站间隙水中被测离子含量高于其它各站,其原因除了沉积类型不同之外,还受到其它各方面的综合影响,有待今后深入调查研究。

从上述结果看,该海区间隙水的几种微量金属离子含量一般比海水分别高约 2—6 倍左右。用同法测定的东海外海天然海水含锌为  $1.0 \times 10^{-7}M$ , 铅为  $1.6 \times 10^{-10}M$ , 铜为

表 2 东海外海表层间隙水微量金属离子含量<sup>1)-3)</sup>

| 站号   | 样品号 | 微量金属离子含量(单次测定)                        |  |                                       |                                       |                                       |                                       |
|------|-----|---------------------------------------|--|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
|      |     | Zn <sup>2+</sup> × 10 <sup>-7</sup> M | Pb <sup>2+</sup> × 10 <sup>-10</sup> M | Cu <sup>2+</sup> × 10 <sup>-8</sup> M | Cd <sup>2+</sup> × 10 <sup>-9</sup> M | Sn <sup>4+</sup> × 10 <sup>-8</sup> M | Bi <sup>3+</sup> × 10 <sup>-9</sup> M |
| 01   | S37 | 4.3                                   | 3.8                                    | 6.2                                   | 31                                    | 11                                    | 2.8                                   |
| 02   | S19 | 4.0                                   | 3.8                                    | 12                                    | 28                                    | 3.2                                   | 1.6                                   |
| 03   | S17 | 4.9                                   | 59 <sup>H</sup>                        | 13                                    | 96 <sup>H</sup>                       | 6.2                                   | 1.0                                   |
| 05   | S20 | 3.1                                   | 4.4                                    | 7.4                                   | 49                                    | 3.8                                   | 1.0                                   |
| 06   | S7  | 4.3                                   | 3.2                                    | 17                                    | 22                                    | 5.0                                   | 2.2                                   |
| 07   | S8  | 4.6                                   | 2.6                                    | 8.0                                   | 24                                    | 1.4                                   | 4.0                                   |
| 11   | S9  | 4.3                                   | 2.0                                    | 3.5                                   | 18                                    | 2.6                                   | 4.0                                   |
| 12   | S4  | 2.8                                   | 2.0                                    | 5.0                                   | 9                                     | 2.0                                   | 2.8                                   |
| 13   | S3  | 4.6                                   | 3.5                                    | 6.5                                   | 15                                    | 2.0                                   | 1.0                                   |
| 15   | S2  | 2.2                                   | 2.0                                    | 8.0                                   | 15                                    | 1.4                                   | 1.6                                   |
| 16   | S0  | 1.0                                   | 3.5                                    | 3.5                                   | 12                                    | 6.8                                   | 5.2                                   |
| 17-1 | S38 | 6.4                                   | 6.5                                    | 20                                    | 51                                    | 11                                    | 4.6                                   |
| 18   | S36 | 2.2                                   | 2.0                                    | 5.6                                   | 33                                    | 2.6                                   | 2.2                                   |
| 21   | S18 | 1.9                                   | 2.6                                    | 6.5                                   | 36                                    | 5.6                                   | 2.2                                   |
| 22   | S21 | 2.2                                   | 5.0                                    | 7.1                                   | 9                                     | 5.0                                   | 3.6                                   |
| 23   | S22 | 1.3                                   | 3.2                                    | 3.8                                   | 12                                    | 6.2                                   | 1.6                                   |
| 24   | S23 | 2.5                                   | 2.6                                    | 8.0                                   | 12                                    | 2.9                                   | 2.8                                   |
| 25   | S25 | 2.2                                   | 2.6                                    | 5.0                                   | 22                                    | 3.2                                   | 2.8                                   |
| 27   | S28 | 2.8                                   | 2.0                                    | 3.5                                   | 24                                    | 2.6                                   | 1.6                                   |
| 28   | S30 | 2.2                                   | 2.0                                    | 15                                    | 33                                    | 4.7                                   | 2.2                                   |
| 29   | S31 | 2.5                                   | 2.0                                    | 7.1                                   | 9                                     | 5.6                                   | 1.6                                   |
| 30   | S32 | 2.2                                   | 3.5                                    | 6.5                                   | 5                                     | 4.1                                   | 3.6                                   |
| 31   | S35 | 1.9                                   | 2.6                                    | 14                                    | 5                                     | 3.5                                   | 2.8                                   |
| 平均   |     | 3.1                                   | 3.1                                    | 8.6                                   | 22                                    | 4.5                                   | 4.3                                   |

1) 稀释用海水(大洋 2\*) 本底: Zn<sup>2+</sup> 为  $1.0 \times 10^{-7}M$ , Pb<sup>2+</sup> 为  $1.4 \times 10^{-10}M$ , Cu<sup>2+</sup> 为  $1.5 \times 10^{-8}M$ , Cd<sup>2+</sup> 为  $3.6 \times 10^{-9}M$ , Sn<sup>4+</sup> 为  $1.0 \times 10^{-8}M$ , Bi 为  $0.8 \times 10^{-9}M$ ;

2) 表中所有数据均扣除海水本底含量;

3) 标有 H 者为本航次所调查的最高值(该为特殊情况,另行研究),平均值不包括此值。

$1.6 \times 10^{-8}M$ , 镉为  $4.4 \times 10^{-9}M$ , 锡为  $0.9 \times 10^{-8}M$ , 铋为  $0.9 \times 10^{-9}M$ <sup>[2]</sup>。

据 Weiler 报道,间隙水化学组分的主要控制因素是扩散、硫化物的细菌还原和沉积物中各种矿物的平衡。而海洋沉积环境是十分复杂的,除了各种物理、化学、生物过程的影响外,在这些沉积介质中又存在着各种各样有机质和无机物,其中大部分有机物又是由腐植质组成的。从海洋沉积物中分解出的腐植酸,能通过螯合、阳离子交换及表面吸附作用,富集一定量的各种金属离子<sup>[7,8]</sup>。至于富集量的多少要根据当地的自然条件、沉积类型、地质构造、有机物性质、pH, Eh 电位的变化和金属离子的性质而定。沉积物中微量金属离子的浓度比水体高得多<sup>[4]</sup>。沉积物与间隙水之间有着直接交换与平衡的关系,故一般间隙水的含量要比海水高,但只高数倍,没有超出海水量级。实测资料也证实了这一点。这也说明海洋沉积物通过间隙水释放给海水的微量金属离子的量是不大的,而且速度也是缓慢的。

图 2—7 分别示出东海外海区间隙水的锌、铅、铜、镉、锡、铋离子的分布情况。通过调

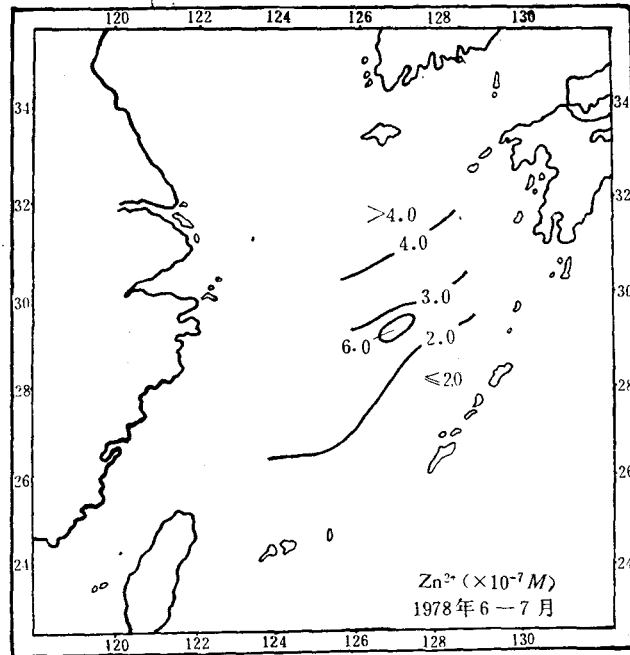


图2 表层间隙水中 Zn<sup>2+</sup> 的分布

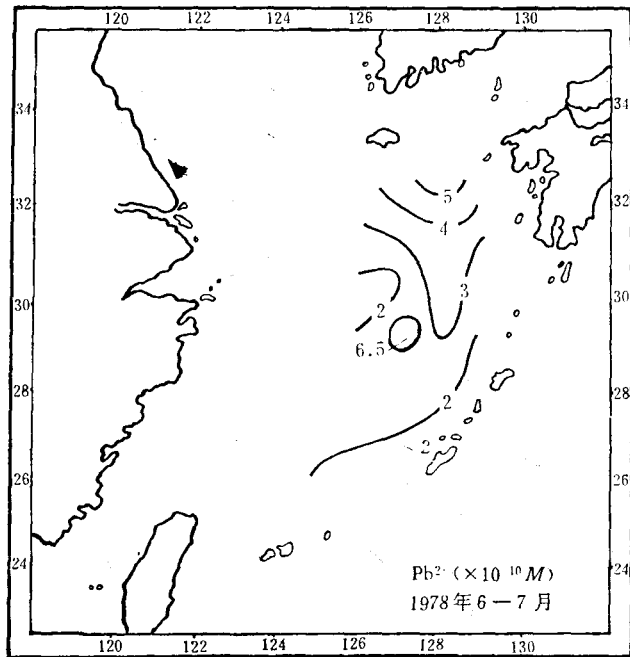
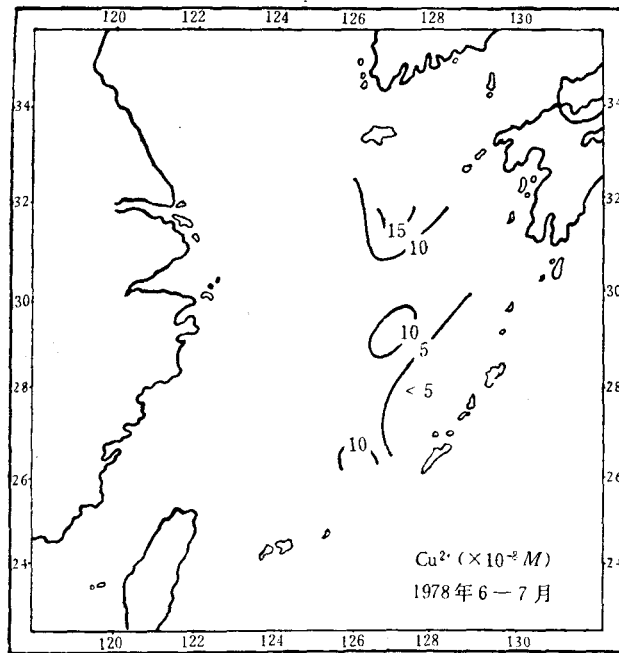
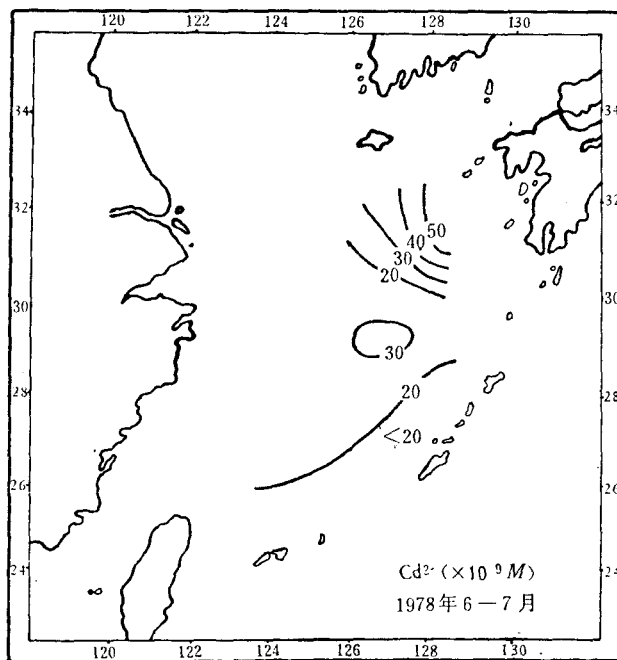


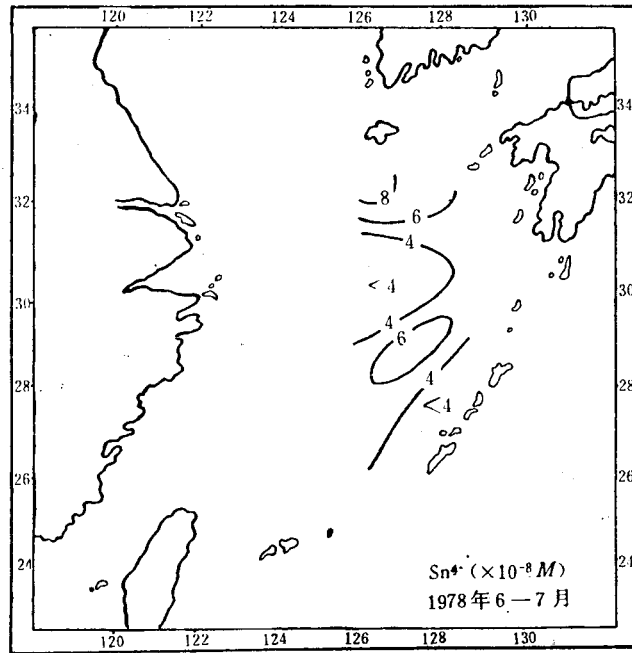
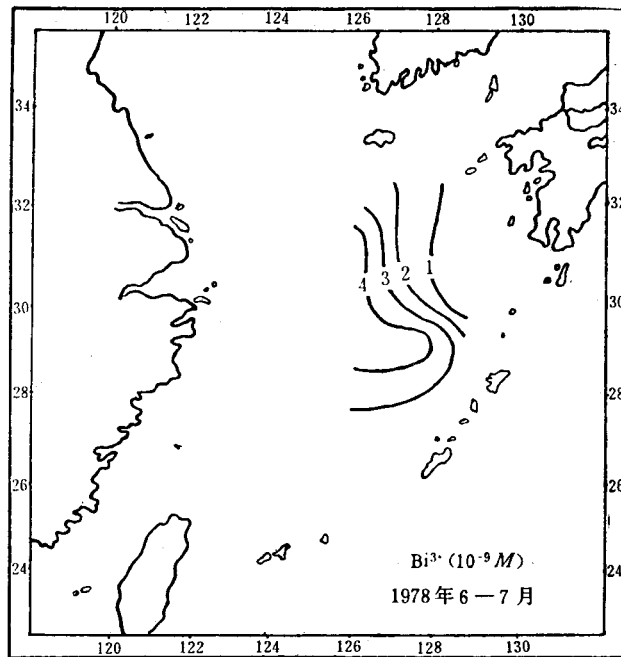
图3 表层间隙水中 Pb<sup>2+</sup> 的分布

查资料及图表分析可以看出,所测海区的北部、中部微量金属离子 Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup> 的含量较南部海区偏高。而 Bi<sup>3+</sup> 的分布是西部高于东部。调查资料阐明了大陆及长江等河流搬运入海的碎屑物质对东海海域,特别是对东海大陆架有深刻的影响。由河流搬运的细粒物质入海后,一部分向东北方向,即向济州岛方向运移(据东海调查资料)。故北部

图4 表层间隙水中  $\text{Cu}^{2+}$  的分布图5 表层间隙水中  $\text{Cd}^{2+}$  的分布

海域的沉积物组分大都为软泥或粉砂泥。而且又处在低pH的还原环境中，Eh在-100—150毫伏<sup>1)</sup>。从沉积物的pH也可以看出海域北部比南部有稍偏高的趋势。故北部海域间

1) 根据本所李延同志提供的资料。

图6 表层间隙水中  $\text{Sn}^{4+}$  的分布图7 表层间隙水中  $\text{Bi}^{3+}$  的分布

隙水中微量金属离子浓度要比南部和东南部(强氧化环境的粉砂质沉积物)稍高些。当然济州岛及日本九州的地方影响也可能存在。除此之外, 沉积过程及环境的综合影响也会导致海域间隙水微量成分含量的不均匀性。

## 参 考 文 献

- [1] 顾宏堪、刘明星, 1974. 单池示差反向极谱法在天然海水分析中的应用。I. 天然海水中锌、铜、铅的测定。II. 天然海水中镉的测定。分析化学 2(3): 175—182。
- [2] 顾宏堪、刘明星, 1978. 中国近海海水中几种微量金属离子的分布研究, 海洋科学集刊 13: 1—6。
- [3] 顾宏堪、刘明星、包万友, 1979. 防吸附物理涂汞电极反向极谱系统。环境科学 2—3: 112—120。
- [4] Gardiner, J., 1974. The chemistry of Cadmium in natural water. II. The adsorption of cadmium on river muds and naturally occurring Solids. *Water Res.* 8(3): 157—164.
- [5] Longbottom, J. E., R. C. dressman and J. J. Lichtenberg, 1973. Gas Chromatographic determination of methyl mercury in fish, Sediment, and water. *J. of AOAC* 6(6): 1297—1302.
- [6] Bittenberg, S. C., K. O. Emery and Z. O. Wiron., 1955. Regeneration nutrients in Sediments of marine basim. *Deep Sea Res.* 3: 23—45.
- [7] Roshid, M. A., 1974. Absorption of metals on sedimentary and peat humic acids. *Chem. Geol.* 13(2): 115—123.
- [8] Weiler, R. R., 1973. The interstitial Water Composition in the Sediments of the great lakes. I. Western lake Ontario. *Lim. Oceanog.* 18(6): 918—931.

## THE CONCENTRATIONS OF SOME TRACE METAL IONS IN INTERSTITIAL WATERS FROM THE EAST CHINA SEA \*

Liu Mingxing and Gu Hongkan

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica*)

### Abstract

The concentrations of Zn, Cu, Pb, Cd, Sn, and Bi ions in interstitial waters from the East China sea have been measured.

The “antiadsorption physical coating mercury film electrode inverse polarography system” was used for the measurement. The “dilution method” was used to obtain the interstitial water.

The concentrations of the above ions in the interstitial waters are about 2—6 times higher than that in the sea water. The high ion contents are in the muds in which the Eh was negative and the pH was around 7.6. The low ion contents are in the sand. Obviously, it was caused by decomposition of bio-organic matter in mud, and the low pH and negative Eh transfer the Zn, Cu, Pb, Cd, Sn and Bi into the interstitial water.

\*Contribution No. 593 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.